

掺杂非金属元素B、N和O对单层PC₆电学和磁学性质的影响

高佳喜, 刘光华*

天津工业大学, 物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2022年10月3日; 录用日期: 2022年11月3日; 发布日期: 2022年11月16日

摘要

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了非金属元素B、N和O掺杂对单层PC₆的电子结构和磁学性质的影响。本征体系单层PC₆是直接带隙半导体, 没有磁性。计算结果表明, 掺杂非金属元素B、N和O使得单层PC₆发生了局域结构畸变。此外, 这三种非金属元素掺杂对单层PC₆的电学性质产生了影响, 使得单层PC₆发生了从半导体到导体的转变。更为有趣的是, B和O两种非磁性元素的引入使原本没有磁性的单层PC₆具有了磁性。

关键词

单层PC₆, 第一性原理, 掺杂, 电学性质, 磁学性质

Effects of Doped Non-Metallic Elements B, N and O on Electronic and Magnetic Properties of Monolayer PC₆

Jiayi Gao, Guanghua Liu*

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Oct. 3rd, 2022; accepted: Nov. 3rd, 2022; published: Nov. 16th, 2022

Abstract

The first principles calculations method based on density functional theory in this paper is used to study the influence of the doped non-metallic elements B, N and O on the electronic structure and

*通讯作者。

magnetic properties of monolayer PC₆. The intrinsic system PC₆ is a direct band gap semiconductor without magnetism. The calculation results show that, the introduction of non-metallic elements B, N and O induces local structural distortion in monolayer PC₆. In addition, doping these three non-metallic elements has an impact on the electronic properties of monolayer PC₆, making the monolayer PC₆ change from semiconductor to conductor. More interestingly, the introduction of non-magnetic atoms B and O makes the original non-magnetic monolayer PC₆ possess magnetism.

Keywords

Monolayer PC₆, First-Principles Calculations, Doped, Electronic Properties, Magnetic Properties

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯[1]这个物质 2004 年一出现就吸引了全球的眼光,让人们认识到了二维材料,二维层状材料有着独特的吸引人的电子性质、光学性质[2]和潜在的应用,伴随着二维材料的发展出现了很多单原子层的材料,例如石墨烯、氮化硼、过渡金属硫化物[3]、磷烯[4]、硅烯、锗烯[5]等。但对于一些本征体系的物质存在着一些不足,例如石墨烯的零带隙在应用中存在缺陷[6] [7]。因此,人们不断地在探索如何能够有效的调控材料的电学和光学等性质,从而应用在实际应用中。比如替代掺杂、施加应变、外加电场和吸附等等,其中用掺杂手段调节层状材料的性质就很常见。例如, Cheng 等人[8]在 MoS₂ 中掺杂过渡金属元素,使得本来没有磁性的 MoS₂ 具有了磁性。Bafekry 等人[9]通过在 MoSi₂N₄ 中掺杂 H,变成了 n 型导体,掺杂 As 变成了金属(稀磁半导体),为之后的自旋过滤器和化学传感器的应用提供了可能条件。

最近, Yu 等人[10]率先预测了单层 PC₆, 这种物质有很高的各向异性载流子迁移率,可与石墨烯的比较,并且拥有极好的热学、电学和光学性质。在实践中,调整单层 PC₆ 的电子和光学性质有利于更多的应用。随后,由于其较高的存储容量, Dou 等人[11]将 PC₆ 应用于钾离子电池阳极材料,当吸附 K 原子时变成金属并具有高存储容量,优于许多其他报道的钾离子电池阳极材料。因为拥有高选择性和高灵敏度性能, Yu 等人[12]探索了单层 PC₆ 作为 NO 和 NO₂ 气体传感器的潜在应用, NO 能以恰当的吸附能吸附在 PC₆ 上。此外,单层 PC₆ 将 NO₂ 还原为 NO,同时在 PC₆ 表面留下一个 O 原子。更重要的是,吸附 NO 和 NO₂ 之后,导电性明显变强。Zhang 和 Fan 等人[13] [14]使用第一性原理密度泛函理论研究了 PC₆ 可以用在锂离子阳极材料上,是通过 PC₅ 或者 PC₆ 单层的比容量值是石墨烯作为阳极材料用在商业锂离子电池的数倍,即性能更加优越。Jiang 等人[15]研究了一系列双金属原子的催化剂,即在单层 PC₆ 上掺杂两个过渡金属原子,采用密度泛函理论的计算,探究了氮还原反应(NRR)的电催化性能,还深入了解了促进高效 NRR 开发的机理。Du 和 Han 等人[16] [17]把 PC₆ 与 WS₂ 或 MoSe₂ 异质在一起,基于密度泛函理论,通过施加双轴应变和外加电场手段来调控异质结的电学性质和光学性质。研究发现单个的物质相比,异质结的电学和光学性质明显优异,为多功能光电器件的潜在应用提供了理论指导。随后, Jiang 和 Huang 等人[18] [19]探究了过渡金属原子共掺或缺陷对单层 PC₆ 的影响,发现掺杂后的体系作为催化剂用于氮的还原反应制备氨,其中 V、Cr 共掺体系作为氮还原反应的催化剂并且活性高。王和 Zhong 等人[20] [21]研究了 Pd 与 IV、VI 主族掺杂 2 × 2 的超晶胞 PC₆,对不同气体的吸附特性,增强了吸附性能,分析了各气体分子对掺杂后的 PC₆ 的电子结构、功函数和光学性质的影响。其中, O₂、CO、NO、SO₂

的吸附会使体系产生磁性并表现出不同的自旋分布特征, 体系在不同频率处产生新的吸收峰, 从而可以通过测定吸收谱识别气体分子, 在气体传感器领域有广阔的前景; 不同主族的元素掺杂, 能够调节 PC_6 单层的有效质量以及在提供高能电子作为施主方面有潜在的应用。

基于以上的工作, 我们不难想到, 在本文的 PC_6 中同样掺入这些元素会带来什么有趣现象呢? 因此本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 着重研究 B、N 和 O 掺杂对单层 PC_6 体系的几何结构、电学性质和磁学性质带来的变化。

2. 计算细节

本文使用的是基于密度泛函理论平面波基组的 CASTEP [22] 软件来进行几何优化, 计算电子结构等性质, 用广义梯度近似(GGA)和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函来处理电子交换关联相互作用[23]。模拟守恒赝势描述体系中离子实与价电子之间的相互作用, 选取 P 与 C 的价电子态分别为 $3s^23p^32s^22p^2$ 。为了确保计算过程中的收敛程度, 平面波基组截止能设置为 800 eV。几何优化能量的收敛精度 10^{-6} eV/atom, 力收敛标准为 0.01 eV/Å。对于几何优化与自洽计算布里渊区路径 k 点取样选取为 $4 \times 4 \times 1$, 在 Monkhorst-Pack 网络上进行积分。

对于几何优化, 胞和原子位置都进行完全弛豫, 使得能量最低, 也就是得到最稳定的结构; 沿 z 方向的真空层取值约 20Å, 从而避免相邻层间的相互作用。由于 GGA 通常会低估半导体的带隙, 因此对于能带结构和态密度性质的计算, 采用的是 HSE06 杂化泛函。为了和原始文献对比, 计算了本征 PC_6 的性质, 分析了几何结构、能带结构、态密度和磁学性质, 与原文献符合的很好。接着计算了用 B、N、O 替换单胞 PC_6 中一个 C 的体系性质, 浓度为 8.3%。掺杂的 PC_6 共包含 14 个原子, 2 个 P 原子, 12 个 C 原子。

3. 结果与讨论

3.1. 单层 PC_6 的电子结构

单层 PC_6 是一种具有褶皱结构的类石墨烯材料, 本征体系的 PC_6 几何优化的结构如图 1 所示, 空间群是 P-3 (No.147), 原胞有 14 个原子(2P, 12C)会发现 P 层中间夹着 C 层。从俯视图可以看出里面包含有 C6 环和 PC5 环, 晶格常数 $a = b = 6.70\text{Å}$, P-C 键长为 1.80Å , C-P-C 键角为 98.57° , 六元碳环中的 C-C 键长为 1.429Å , 与其相邻的 C-C 键长为 1.469Å , 与之前的研究符合得很好。P 原子由于其相对较大的原子半径而被拉出 PC_6 单层, 因此 PC_6 呈翘曲的结构, 所有的原子不在同一平面内。图 1(a)中, d_1 、 d_2 和 d_3 分别代表拟掺杂位周边最近邻的三个键。

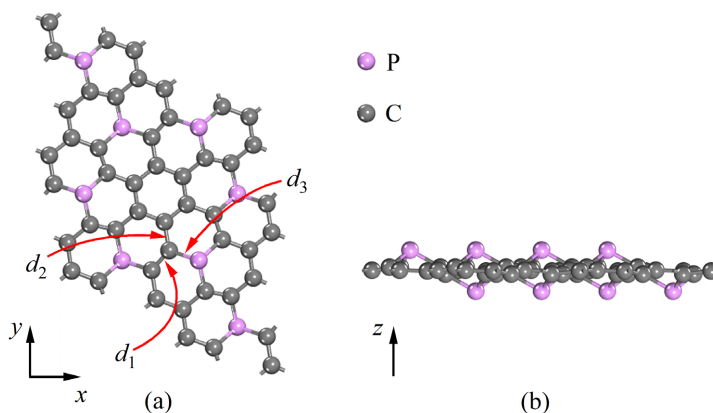


Figure 1. (a) Top and (b) side views of PC_6 monolayer
图 1. 单层 PC_6 的俯视图(a)和侧视图(b)

从图 2 可以看出, 本征单层 PC_6 是直接带隙半导体, 带隙值为 0.771 eV , 导带底和价带顶都位于布里渊区的 M 点, 对本征体系开自旋极化与不开自旋极化都进行了计算, 结果显示体系没有磁性, 从图中可以看出导带主要来源于 C-2p 轨道, 价带主要来源于 P-3p 和 C-2p 轨道。与 Yu 等人[10]的计算结果符合得很好, 也证实了我们计算设置的参数是可靠的。

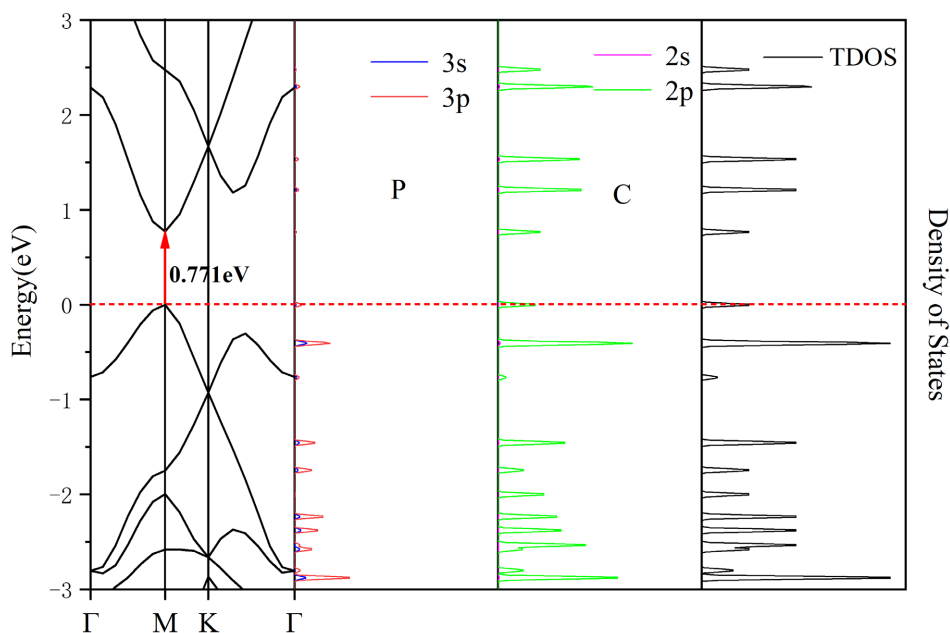


Figure 2. The electronic band structure, DOS and PDOS of monolayer PC_6 .
图 2. 单层 PC_6 的电子带结构, 态密度和分波态密度图

3.2. 掺杂体系的几何结构、电学和磁学性质

为了可以直观地看出掺杂原子前后的结构变化, 我们计算并分析了掺杂体系的键长和键角, B、N、O 掺杂体系杂质周围的一个键角均比本征体系的要小。针对掺杂位周边最近邻的三个键 d_1 、 d_2 和 d_3 (如图 1(a)所示), 我们也进行了计算和分析。对于 d_1 , 掺杂体系的键长均比本征体系的大。 d_2 部分, B 掺杂体系的键长比本征体系大, N 和 O 掺杂体系的键长比本征体系小, 与之对应的 B 掺杂体系的键布居值变大, 共价性变强, N 和 O 的键布居值变小。而 d_3 部分, N 掺杂体系的键长比本征体系小, B 和 O 掺杂体系的键长比本征体系大。综上可看出, 杂质原子的引入使得单层 PC_6 的局域结构发生了畸变。

为了进一步探究 B、N、O 掺杂单胞 PC_6 的成键情况, 更明显的观察非金属元素掺杂 PC_6 电荷转移情况, 我们计算了基于 Mulliken 方法的重叠布居。表 1 描述的是本征体系和掺杂体系的重叠布居等参数, 首先分析的是重叠布居, 对于 B 掺杂体系由计算的结果可得, 我们发现与 B 相连的两个 C 原子和一个 P 原子的重叠布居值分别为 1.05、0.96、0.85, 这样的重叠布居值反映了 B-C 键与 B-P 键都是共价的, 从而也说明了 B 原子与 C 原子、B 原子与 P 原子之间电子的共享程度很高; 对于 N 原子掺杂体系, 会发现与 N 相连的两个 C 原子和一个 P 原子的重叠布居值分别为 0.92、0.84、0.40, 反映了 N-C 键和 N-P 是共价的, N-P 键共价性较弱; 对于 O 原子掺杂体系, 与 O 相连的两个 C 原子和一个 P 原子的重叠布居值分别为 0.63、0.66、-0.07, 对于 O-C 键是共价性的, 对于 O-P 键呈现的是很小负值, O-P 键是微弱的反键态, 在 O 原子与 P 原子间存在排斥相互作用, 与之对应的键长要大。从表格还可以看出, B 和 O 掺杂体系的磁矩不为零, 说明体系产生了磁性。

Table 1. Structural parameters of intrinsic and doped systems
表 1. 本征体系和掺杂体系的结构参数

| 体系类型 | 键类型 | 键布居值 | 自旋值 | 键长(Å) |
|-----------------------|----------------|-------|-------|-------|
| PC ₆ (P-3) | d ₁ | 1.27 | 0 | 1.369 |
| | d ₂ | 0.95 | 0 | 1.469 |
| | d ₃ | 0.68 | 0 | 1.801 |
| B-C | d ₁ | 1.05 | 0.02 | 1.483 |
| | d ₂ | 0.96 | 0 | 1.530 |
| | d ₃ | 0.85 | -0.01 | 1.858 |
| N-C | d ₁ | 0.92 | 0 | 1.371 |
| | d ₂ | 0.84 | 0 | 1.425 |
| | d ₃ | 0.40 | 0 | 1.788 |
| O-C | d ₁ | 0.63 | -0.01 | 1.371 |
| | d ₂ | 0.66 | 0 | 1.388 |
| | d ₃ | -0.07 | 0.04 | 2.456 |

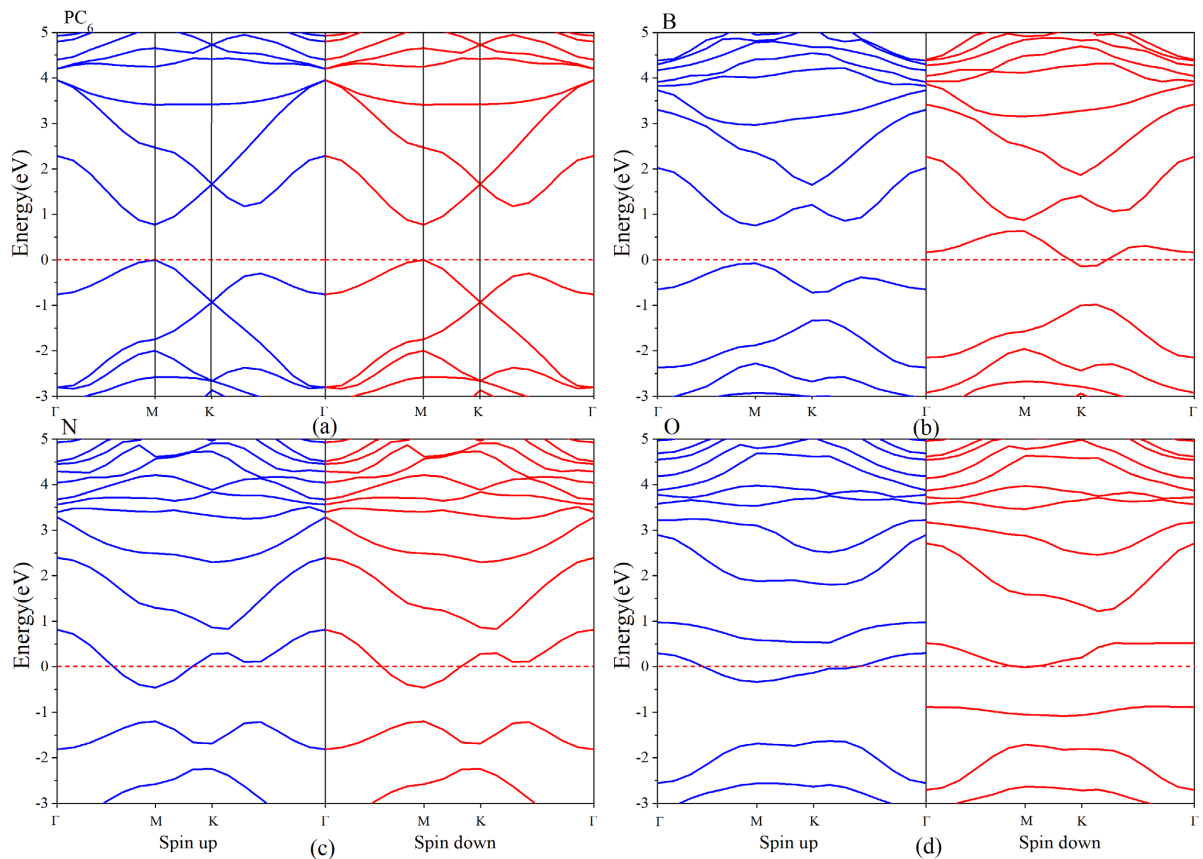


Figure 3. Band structure of monolayer PC₆ and doped systems
图 3. 单层 PC₆ 和掺杂体系的带结构

为了更清晰地理解不同种类的非金属元素掺杂对单层 PC_6 电学性质的影响, 计算了掺杂体系自旋极化条件下的能带、态密度和分波态密度, 发现无论是掺哪种元素, 都使得单层 PC_6 从半导体变为了金属。图 3 描述了本征 PC_6 和掺杂体系的能带结构, 能够发现本征体系自旋向上与自旋向下的带结构对称, 证实了本征体系没有磁性。B 和 O 掺杂体系的带结构自旋向上与自旋向下的不对称, 证明 B 和 O 的引入使得原本没有磁性的 PC_6 有了磁性, 而 N 掺杂未能改变体系的磁性。与本征体系相比, 当能量区间处于 1 eV~5 eV, B 和 O 掺杂体系的能带条数明显增多, 导带底和价带顶明显下移。

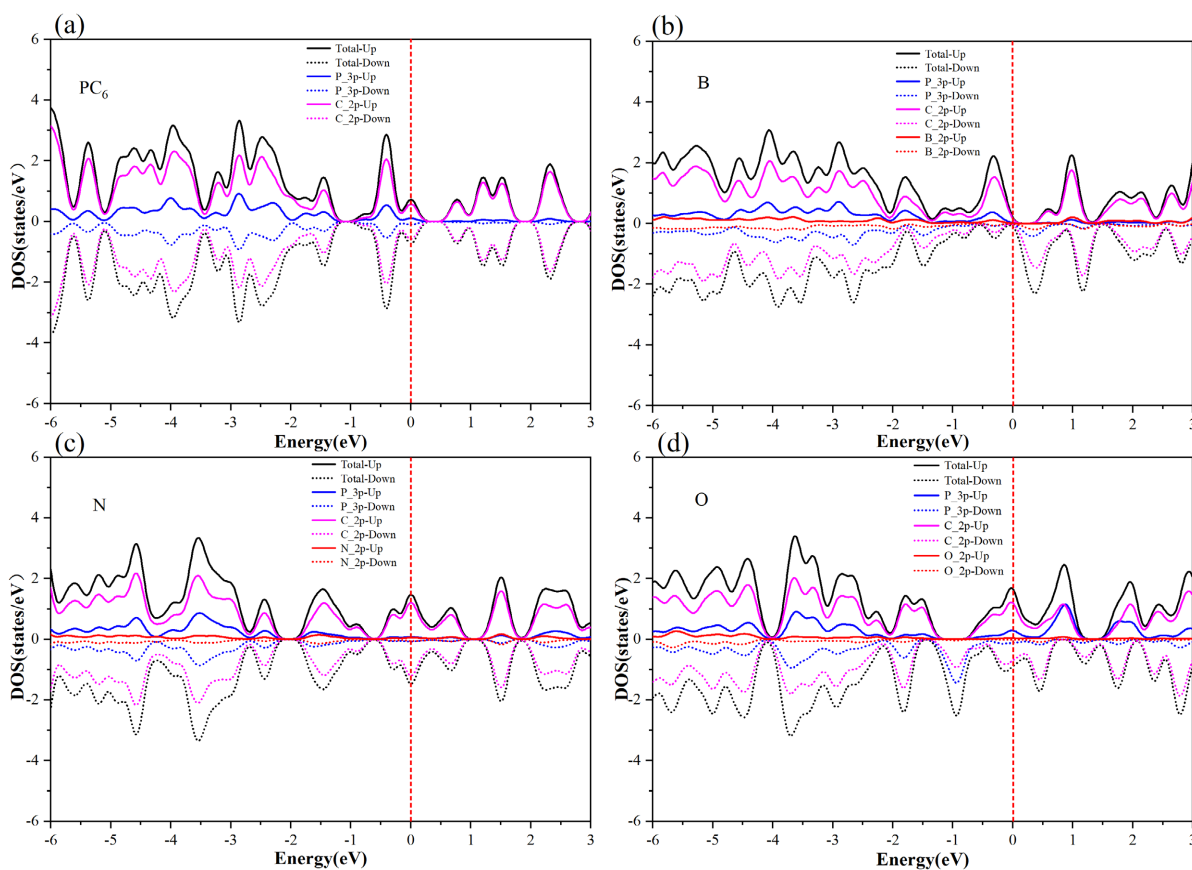


Figure 4. DOS of each atom in doped systems

图 4. 掺杂体系中各原子的态密度图

图 4(a)是本征 PC_6 的态密度图(Density of States, DOS), 图 4(b)~(d)是掺杂体系 P、C 以及掺杂原子的态密度图。本征体系及掺杂体系态密度选取的能量范围为 -6 eV~3 eV, 费米能级处于 0 eV 处, 左边为价带, 右边为导带, 这涵盖了费米能级附近的电子分布情况。本征体系能量处于 -5 eV~0 eV 的总态密度主要由 C-2p 和 P-3p 轨道组成, 能量处于 0 eV~2.5 eV 的总态密度主要由 C-2p 轨道组成。B 掺杂体系能量处于 -4 eV~0 eV 的总态密度主要由 C-2p、P-3p 和 B-2p 轨道组成, 0 eV~3 eV 的总态密度主要由 C-2p 轨道组成。N 掺杂体系能量处于 -6 eV~-3 eV、2 eV~3 eV 的总态密度主要由 C-2p、P-3p 轨道组成, N-2p 轨道也有少量贡献, 费米能级附近的 -1 eV~1 eV 主要由 C-2p 轨道组成。O 掺杂体系能量处于 -4 eV~-2 eV、0 eV~3 eV 的总态密度主要由 C-2p、P-3p 轨道组成, O-2p 轨道也有少量贡献, 费米能级附近不对称。从 DOS 图可以看出, 几种掺杂体系的分波态密度跨过了费米能级, 因此掺杂非金属原子使得单层 PC_6 变为金属。图 4 描述了掺杂体系中 P、C 以及掺杂原子的态密度图, B 掺杂体系的态密度图上下不对称, 从而

表现出 B 掺杂体系有磁性, O 掺杂体系与之类似, 与上文几何结构和能带结构分析的结果一致。磁性的产生主要是杂质原子的引入使得电荷转移发生改变, 影响整个体系的电荷分布, 导致体系有了磁性。对于 N 掺杂体系, 自旋向上的态密度与自旋向下的态密度对称, N 掺杂体系无磁性, 这与态密度图的分析一致。进一步分析了 B、O 掺杂体系的局域磁矩以探索体系总磁矩的主要来源, B 掺杂体系的磁矩主要来自与 B 相连的 C 和次近邻的 P, 这些原子得到或者失去的电荷都比本征体系多; O 掺杂体系的磁矩主要来自 O 对位的 C 和与 O 相连的 P。

4. 结论

本文采用第一性原理方法研究了单层 PC₆ 掺杂非金属元素 B、N、O, 讨论其对单层 PC₆ 的几何结构、电学性质和磁学性质带来的影响。结果表明, 由于非金属原子的引入, 本征 PC₆ 的局域结构发生了畸变; 能带结构分析可以看出掺杂非金属原子 B、N、O 使得单层 PC₆ 从直接带隙半导体变为金属; 其中, B 和 O 两种非磁性元素的引入使原本没有磁性的单层 PC₆ 具有了磁性。

参考文献

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Miro, P., Audiffred, M. and Heine, T. (2014) An Atlas of Two-Dimensional Materials. *Chemical Society Reviews*, **43**, 6537-6554. <https://doi.org/10.1039/C4CS00102H>
- [3] Komsa, H.P., Kotakoski, J., Kurasch, S., Lehtinen, O., Kaiser, U. and Krashennnikov, A. (2012) Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides under Electron Irradiation: Defect Production and Doping. *Physical Review Letters*, **109**, Article ID: 035503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.035503>
- [4] Ma, Z.N., Wang, B., Ou, L.K., Zhang, Y., Zhang, X. and Zhou, Z. (2016) Structure and Properties of Phosphorene-Like IV-VI 2D Materials. *Nanotechnology*, **27**, Article ID: 415203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/41/415203>
- [5] Ni, Z.Y., Liu, Q.H., Tang, K.C., Zheng, J.X., Zhou, J., Qin, R., *et al.* (2011) Tunable Bandgap in Silicene and Germanene. *Nano Letters*, **12**, 113-118. <https://doi.org/10.1021/nl203065e>
- [6] Liao, L., Lin, Y.C., Bao, M.Q., Cheng, R., Bai, J.W., Liu, Y., *et al.* (2010) High-Speed Graphene Transistors with a Self-Aligned Nanowire Gate. *Nature*, **467**, 305-308. <https://doi.org/10.1038/nature09405>
- [7] Schwierz, F. (2010) Graphene Transistors. *Nature Nanotechnology*, **5**, 487-496. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- [8] Cheng, Y.C., Zhu, Z.Y., Mi, W.B., Guo, Z.B. and Schwingenschlogl, U. (2013) Prediction of Two-Dimensional Diluted Magnetic Semiconductors: Doped Monolayer MoS₂ Systems. *Physical Review B*, **87**, 100401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.100401>
- [9] Bafekry, A., Faraji, M., Mohamed, M., Fadlallah, A., Khatibani, B., Ziabari, A.A., *et al.* (2021) Tunable Electronic and Magnetic Properties of MoSi₂N₄ Monolayer via Vacancy Defects, Atomic Adsorption and Atomic Doping. *Applied Surface Science*, **559**, Article ID: 149862. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149862>
- [10] Yu, T., Zhao, Z.Y., Sun, Y.H., Bergara, A., Lin, J.Y., Zhang, S.T., *et al.* (2019) Two-Dimensional PC₆ with Direct Band Gap and Anisotropic Carrier Mobility. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1599-1605. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11350>
- [11] Dou, K.Y., Ma, Y.D., Zhang, T., Huang B.B. and Dai, Y. (2019) Prediction of Two-Dimensional PC₆ as a Promising anode Material for Potassium-Ion Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 26212-26218. <https://doi.org/10.1039/C9CP05251H>
- [12] Yu, X.F., Xiao, L. and Li, Y.C. (2020) PC₆ Monolayer: A Potential Candidate as NO_x Sensor with High Sensitivity and Selectivity. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **118**, Article ID: 113958. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.113958>
- [13] Zhang, J.N., Xu, L.Q., Yang, C., Zhang, X.Y., Ma, L., Zhang, M., *et al.* (2020) Two-Dimensional Single-Layer PC₆ as Promising Anode Materials for Li-Ion Batteries: The First-Principles Calculations Study. *Applied Surface Science*, **510**, Article ID: 145493. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145493>
- [14] Fan, K., Ying, Y., Luo, X. and Huang, H. (2020) Monolayer PC₅/PC₆: Promising Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 16665-16671. <https://doi.org/10.1039/D0CP01133A>

- [15] Jiang, Q.L., Meng, Y.N., Li, K., Wang, Y. and Wu, Z.J. (2021) Theoretical Insights into Bimetallic Atoms Supported on PC₆ as Highly Efficient Electrocatalysts for N₂ Electroreduction to NH₃. *Applied Surface Science*, **547**, Article ID: 149208. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149208>
- [16] Du, P.Y., Huang, Y.H., Wang, J.N., Zhu, G.Q., Fei, M., Zhang, J.M., *et al.* (2021) The Electronic and Optical Properties of PC₆/WS₂ Heterostructure Modulated via Biaxial Strain and External Electric Field. *Surfaces and Interfaces*, **24**, Article ID: 101100. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101100>
- [17] Han, S., Wei, X.M., Huang, Y.H., Zhang, J.M., Zhu, G.Q. and Yang, J. (2022) Influence of Strain and External Electric Field on the Performance of PC₆/MoSe₂ Heterostructure. *Electronic Materials*, **57**, 477-488. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06636-0>
- [18] Jiang, Q.L., Meng, Y.N., Li, K., Wang, Y. and Wu, Z.J. (2021) Screening Highly Efficient Hetero-Diatomic Doped PC₆ Electrocatalysts for Selective Nitrogen Reduction to Ammonia. *Journal of the Electrochemical Society*, **168**, Article ID: 116519. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3aba>
- [19] Du, P.Y., Huang, Y.H., Zhu, G.Q., Ma, F., Zhang, J.M., Wei, X.M., *et al.* (2021) Nitrogen Reduction Reaction on Single Cluster Catalysts of Defective PC₆-Trimeric or Tetrameric Transition Metal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**, 2219-2226. <https://doi.org/10.1039/D1CP04926G>
- [20] 王欣, 马玲. 基于密度泛函理论研究的一种新型气体传感材料: Pd 掺杂的 PC₆ [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59(1): 014001. <http://dx.doi.org/10.19907/j.0490-6756.2022.014001>
- [21] Zhong, M., Zeng, W., Qin, H., Zhu, S.H., Li, X.H., Liu, F.S., *et al.* (2022) Doping Effects on the Antibonding States and Carriers of Two-Dimensional PC₆. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**, Article ID: 10175. <https://doi.org/10.1039/D2CP00848C>
- [22] Segall, M.D., Lindan, J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., *et al.* (2002) First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2717-2744. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [23] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>